

Japanese Patent Application No. 52-160431

Application Date: December 30, 1977

Application Laid-Open No. 54-92723

Laid-Open Date: July 23, 1979

Applicant: Somar Corp.

Title: Photosensitive Material and Use Thereof

#### Claims

1. A photosensitive material comprising:

a combination of (a) a copolymer of styrene and monoalkyl maleate and (b) a copolymer of 5 to 35% of methacrylic acid (or acrylic acid) and 95 to 65% of alkyl methacrylate (or alkyl acrylate) as the essential constituent;

a compound having an ethylenically unsaturated group containing or not containing a nitrogen atom as a cross-linking agent; and  
a photoactive agent.

2. The photosensitive material according to claim 1 formed by the steps of:

providing a photosensitive coating layer having a thickness of 1 to 200  $\mu\text{m}$  on a surface of a substrate;

directly exposing the photosensitive coating layer to an actinic light through an original image formed on a film which transmits the actinic light, without disposing a non-photosensitive protective layer or a

protective film that is soluble or insoluble in an aqueous solvent or in an organic solvent in close contact with the coating layer; and thereafter forming a photo-crosslinked image on the surface of the substrate by development using a weak alkaline solution.

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—92723

|                        |      |             |          |      |                  |
|------------------------|------|-------------|----------|------|------------------|
| ⑬Int. Cl. <sup>2</sup> | 識別記号 | ⑭日本分類       | 庁内整理番号   | ⑮公開  | 昭和54年(1979)7月23日 |
| G 03 C 1/68            |      | 103 B 1     | 6791—2H  |      |                  |
| C 08 F 2/44            |      | 59 G 4      | 6358—4 J | 発明の数 | 2                |
| C 08 F 2/50            |      | 116 A 415   | 6358—4 J | 審査請求 | 未請求              |
| G 03 F 7/02            |      | 26(3) A 22  | 7267—2H  |      |                  |
| H 05 K 3/06            |      | 26(3) A 103 | 7638—5 F |      | (全 8 頁)          |

⑯感光性材料およびその使用法

403

⑰特 願 昭52—160431

⑱発 明 者 佐藤勉

東久留米市下里4—1—31—40

⑲出 願 昭52(1977)12月30日

7

⑳発 明 者 長沢孝太郎

㉑出 願 人 ソマール工業株式会社

東京都練馬区南大泉511

東京都中央区銀座4丁目11番2

同 森久保邦男

号

八潮市八条1567 八潮団地11—

㉒代 理 人 弁理士 田辺義一

明 細 書

1. 発明の名称

感光性材料およびその使用法

く、活性光を透過するフィルム上に形成された  
原因を通して感光性被覆層に直接活性光を露光  
後、弱アルカリ性溶液現象により基体表面上に  
光架橋像を形成する該感光性材料およびその使  
用法。

4. 予備記

2. 特許請求の範囲

1. (a) スチレンとマレイン酸モノアルキルエステ  
ルよりなる共重合体、および(b) 5～55分の  
メタクリル酸(またはアクリル酸)と95～  
65分のメタクリル酸アルキルエステル(ま  
たはアクリル酸アルキルエステル)よりなる  
共重合体を同時に必須成分として含有し、架  
橋剤として架橋原子を含有しまたは含有しな  
いエチレン性不飽和基を有する化合物、およ  
び光活性剤より構成される感光性材料。

2. 上記特許請求の範囲第1項記載の感光性材料  
を、基体表面上に1～200μ厚の感光性被  
覆層を造成し、該被覆層に密着した水性また  
は有機性溶剤に可溶あるいは不溶の非感光性  
保護層あるいは保護フィルムを設けることを

3. 発明の詳細な説明

この発明は、プリント基板作製時の金属腐食  
メッキ、あるいはソルダー工程のマスクあるい  
はレジスト材料、その他金属のケミカルミリン  
グ用レジスト材料、あるいは平版多重金属平凸  
版、グラビア版等の刷版作製に有用な、再現性  
貯蔵安定性、エッジの切れ、その他の特性上優  
れた弱アルカリ現象可能な光架橋性のネガ型感  
光性材料およびその使用法に関する。

従来、種々のネガ型感光性材料が公知であつ  
て、これらは1) 高分子化合物自体に不飽和基、  
アジド基等の官能性基を化学的に結合し、必要  
に応じ光活性剤を共存させて官能性高分子化合  
物間で直接光架橋をおこさせる方式、2) 官能

性基をもたない高分子化合物と、常温において不揮発性であつて2個以上の不飽和基あるいはアジド基等の官能性基をもつ通常低分子量の架橋剤および光活性剤の混合物からなり、架橋剤によつて非官能性高分子化合物を光架橋させる方式、および1)と2)を折衷し、官能性高分子化合物ならびに架橋剤を併用する方式のいずれかに類別される。

1) または1)と2)の折衷方式では、官能性基を高分子化合物に導入する反応、もしくは2種類の異なる官能性基をもつ単量体の一方の官能性基をもつて高分子化し、他方の官能性基を生成高分子に保持させる反応、のいずれかが関与するので、製造上品質再現性に特別な配慮が必要となる。さらに、官能性基が高分子自体に内蔵されるため、貯蔵中暗反応によりゲル化し易い傾向があり、また使用時スカム(Scum)あるいはウイスキー(Whisker)状の現像残渣が出易く像の切れに問題を生ずる場合がある。これに対し2)の方式では高分子化合物が非官能性

のため和製等取り扱い上の制約は少く、高分子化合物選定の範囲も広い。架橋剤の選択も、高分子化合物との相容性の面だけ配慮すれば独立に行うことができ、像の切れ、貯蔵性において優れた組成が得易いという一般的特徴をもっている。

2)の方式の代表的例を挙げれば、メタクリル酸-メタクリル酸メチル(モル比1:9)共重合物、エチレン性不飽和基を有する架橋剤、および増感剤としてアントラキノン、あるいはビスイミダゾル誘導体とジアミノベンゾイル誘導体の組み合わせを使用する方法等が示されている(特公昭46-35687号、昭48-38403号)。その他、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートとエチレン性不飽和基をもつ架橋剤ならびに光活性剤等からなる系が公知である(特公昭49-11936号)。

しかしながら前記にみられるような2)の方式に基づく公知法では、平面状の基体表面に形

成された感光性材料の被覆層の上に、非感光性であつて活性光に対し透明な、酸蒸透過性に乏しい保護膜ないしは保護フィルムを設ける必要がある。この種の保護膜がないと実用上十分な感度と解像性が得られないことは追試の結果からも明らかになつた。上掲の例の場合エチレン性不飽和基のラジカル機構による光架橋が空気中の酸素により著しい阻害作用を受けるものと推定され、この点高分子に直接官能基を導入した1)の方式では実用上空気中の酸素の影響は無視し得るのである。

公知法では、この種の酸素保護膜に、水溶性の、たとえばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等高分子化合物の溶液を感光層上に流延し、保護膜を造膜するか、または厚さ25μ程度の薄いポリエチレンテレフタレートフィルムあるいはポリプロピレンフィルム等で被覆する方法がとられている。すなわち水溶性高分子保護膜の場合、弱アルカリ現像の際、保護膜も同時に除かれ、不溶性熱可塑性保護フィルム

を剝離して現像される。

一方、エチレン性不飽和基を有する架橋剤として通常、室温で粘稠な液状の化合物を使用するが、望ましい感度を得るために、公知法では感光層がかなり粘着性を示す程度に架橋剤を添加する必要があり、感光層に原図パターンを密着焼き付けする場合、保護膜なしでは粘着性が障害となり、原図を損傷する。このためにも保護膜の存在が公知法では不可欠となる。

通常基体表面上に、感光性材料の低沸点有機溶媒溶液を流延し、加熱乾燥により感光層を形成させるが、この感光層上に水溶性高分子化合物溶液を流延し、再び加熱乾燥して水を除き保護膜を造膜するのは工程上煩瑣であり、保護フィルムを使用する場合は感光層にフィルムをラミネートする工程が要ることになる。また、保護フィルムをおく系では、フィルムの厚さより小さい線幅のパターンを解像することは実用上困難であつて、さらに感光層と保護膜の境界面における活性光の散乱も像の切れの低下に結び

つく。

上述したように、従来法による2)の方式は保護層の存在を必須とするため使用上の不利益と制約を伴うものであつた。

この発明は従来法の欠点を改善し、2種類の非官能性高分子化合物と架橋剤ならびに光活性剤とからなる前述の2)の方式に類別される新規な感光性材料とその使用法の提供を目的とし非感光性保護ないしは保護フィルムを設けることなく使用し得ることをその特徴の1つとするものであつて、以下に詳しくこの発明を説明する。

まず、感光性材料を構成する各成分について記述する。

官能性基を有する架橋剤のバインダー(結合剤)ならびに光照射時架橋剤によつて架橋され現像液に対し不溶化する機能を示す高分子化合物として、

(a) スチレンとマレイン酸のモノアルキルエステルよりなる共重合体、

酸モノアルキルエステルあるいはイタコン酸、ビニル酢酸等の遊離カルボキシル基を有するビニル単量体の間の共重合体について検討した結果、この発明の目的にはスチレンとマレイン酸の炭素原子数4個以下の低級アルキルエステルの共重合体にあつてスチレン：マレイン酸モノアルキルのモル比が5～1：1の組成のものが有利に使用し得ることが判明した。この共重合体は公知法によつて容易に合成し得るし、また市販品として入手することも可能であるが、合成法の一例を参考として挙げる。

#### 参考例1

還流冷却器、窒素導入口をつけた攪拌機つき反応器中ベンゼン1ℓと、スチレン62.4g、無水マレイン酸58.8gを加え窒素雰囲気下室温に保持して均一な溶液とし、これに過酸化ベンゾイル0.6gを添加、1時間還流下反応させると、生成ポリマーが析出した。これを室温に放冷後ろ別乾燥してポリ(スチレン-CO-無水マレイン酸)91.5gを得た。

特開昭54-92723(3)

(b) 5～35%のメタクリル酸(またはアクリル酸)と95～65%のメタクリル酸アルキルエステル(またはアクリル酸アルキルエステル)よりなる共重合体、

(a)、(b)2種類の実質的に官能基をもたない高分子化合物が同時に必須成分として使用される。(a)、ならびに(b)は共に、弱アルカリ現像液によつて非感光部が基体表面より除去し得る目的で遊離カルボキシル基を含有している。

(a)としてスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、p-メトキシスチレン等のスチレンまたはその誘導体、エチルビニルエーテル、2-クロルエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリルニトリル(またはメタクリルニトリル)等のニトリル類、あるいはシクロヘキセン、オクタデセン-1等のアルケン類、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のケトアルケン類のほか、酢酸ビニル等と、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル

次に、上記共重合体30gを270gのイソプロピルアルコール270g中に分散させ、35%塩酸0.1ℓを添加後82～83℃で28時間かきまぜたのち、4%水酸化ナトリウムメチルアルコール溶液1ℓを加えろ別した。ろ液の容量が約 $\frac{3}{4}$ ～ $\frac{1}{2}$ になるまでイソプロピルアルコールを留去乾燥した。ISOPAR-E(米国エッソ社アルカン系溶剤)中に攪拌下注加、ポリ(スチレン-CO-マレイン酸モノイソプロピレート)39gを得た。収率97.5%、 $[\eta] = 0.140$ (25℃、エチレングリコールモノメチルエーテル)、酸価172(スチレン：マレイン酸モノイソプロピル=1：1(モル比))。(b)のメタクリル酸(またはアクリル酸)とメタクリル酸アルキルエステル(またはアクリル酸アルキルエステル)よりなる共重合体はモル比0.5～0.35：0.95～0.65のものが使用され、特にメタクリル酸とメタクリル酸アルキルエステルの組み合わせが望ましく、かつ下記の参考例にみられるようなメルカプタン等の重合抑

剤剤を添加し重合度を低く目に抑えた共重合体の使用が有利である。ちなみに(b)についてもメタクリル酸アルキルエステル(またはアクリル酸アルキルエステル)と(a)の説明において例示した各種の遊離カルボキシル基をもつ単量体との共重合体について検討したが、感光材料の塗膜形成性のよい上記の組み合わせが選定された。

上記の共重合体もまた公知法の適用によつて容易に合成し得るが、その参考例を挙げる。

#### 参考例 2

窒素導入口を備えた攪拌機つき反応器中、無水塩化カルシウムで処理した市販灯油 540 g を加え、700 で窒素バージし、窒素雰囲気下メチルメタクリレート 72 g、メタクリル酸 15.5 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.7 g、および n-ドデシルメルカプタン 1.8 ml よりなる混合液と 750 において 1 時間で灯油中に滴下、750 において 5 時間かきまぜ反応させ生成共重合体を析出せしめた。戸別後、減圧下 850 で乾燥し、ポリ(メタクリル酸-CO-メタ

クリル酸メチル) 83 g を得た。収率 95%、 $[\eta] = 0.169$  (250、エチレングリコールモノメチルエーテル)、酸価 115 [メタクリル酸:メタクリル酸メチル = 8:2 (モル比)]。

上記の共重合体(a)単独で、後述する架橋剤ならびに光増感剤を加えて調製した感光性材料をもつて厚さ 5~30 μ の感光層を、銅およびアルミ基板上に形成させたところ、層にクラック(ひび割れ)が生じ易く、実用性の全く乏しいものであつた。次に、共重合体(b)単独で同様な感光性材料を調製し感光層を形成させると、既述したように塗膜形成性は満足すべきものであつたが、実用上十分な感度を示さず、適は架橋剤によつてかなりの粘着性を示した。

しかし(a)、(b)を共存させた系にあつては、感光層は 70~800 においても指触で粘着性を示さず、感光速度も満足すべきものであることが認められた。ここで興味ある事実は、(a)、(b)を共存させた感光性材料より形成された感光層は膜厚 3 μ ~ 200 μ の場合、従来法における

ような非感光性保護層ないしは保護フィルムを設けても実質的に感度の変化がみられなかつたことである。

(a)、(b)を共存させるこの発明の感光材料中の(a)と(b)の重量比は(a):(b) = 10:1~1:3 の範囲にあるが、(a) > (b) の関係を充つことが望ましい。

次に架橋剤としては、窒素原子を含有しまたは含有しない常温における沸点が 1500 以上である 2 個以上のエチレン性不飽和基をもつ化合物が使用される。また感光材料溶液の粘度を調整する目的で、同様に常温における沸点が、1500 以上の 1 個のエチレン性不飽和基を有する低粘度の化合物を上記の架橋剤と共に使用することができる。

架橋剤の具体的例を挙げる。フルフルイルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメ

チロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、レゾルシノールジアクリレート、p、p'-ジヒドロキシジフェニルジアクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルジアクリレートまたは上記のアクリル基の代わりにメタクリル基を導入した同構体、ならびにジアリルフタレート、ジアリルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド等が代表的なものである。1 個のエチレン性不飽和基を有する低粘度の化合物として、たとえば、2-エチレンヘキシルアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、α-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシヘキシルアクリレート、またはアクリル基の代わりにメタクリル基を導入した上記の同構体、あるいは N-ビニルピロリドン等がある。

感光材料に添加される架橋剤は、上記の例示にみられる化合物あるいはその類似化合物中よ

り感光速度、共重合体混合物との相溶性、光架橋膜の耐食性等の面を考慮して選定される。感光性材料中の架橋剤の量は共重合体混合物重量の5%~150%の範囲にある。

光活性剤としては、ケトンとその各種誘導体あるいはキノイド化合物、たとえばベンゾフェノン、ベンジル、*p*・*p*'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、*p*・*p*'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アントラキノ、アセナフテンキノ、*p*-*tert*-ブチルアントラキノ、フェナントレンキン、若干の複炭素化合物、たとえばブリムリン、カルバゾール、*N*-メチル-3-ニトロカルバゾール、キサントン、チオキサントン、あるいはポリハロアルカンとその誘導体、たとえば四臭化炭素、 $\omega$ 、 $\omega$ 、 $\omega$ -トリブロムメチルフェニルスルホン、またはトリフェニルアミン等種々の既知光活性剤が利用できる。光増感剤の添加量は共重合体混合物ならびに架橋剤合計重量の

0.01~20%、好ましくは0.1~10%の範囲で選定される。

感光材料に加えらるる主要な副次的成分として、貯蔵中の早期架橋を抑制するため、通常の重合合禁止剤を添加するのが望ましく、この目的にはヒドロキノ、*p*-メトキシフェノール、ビロガロール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、あるいはキユフェロン等が利用し得る。重合合禁止剤の添加量は共重合体混合物ならびに架橋剤合計重量の0.001~1%の範囲にある。

また、感光性材料の塗布膜ならびに光架橋像の識別を容易にするため、公知の油性染料等または微細化された顔料粒子を添加して着色することができる。そのほか、塗膜のレベリング性や基体表面への濡れを向上するため界面活性剤を添加し得る。着色剤ならびに界面活性剤の具体的な例は実施例に記載されている。

感光材料の使用法ならびにそれに付随した感光材料の特徴について記述する。

感光材料は溶解して射出シート状ないし

はフィルム状にすることもできるが、通常有機溶剤に溶解させ、基体すなわち被加工物表面に流延し、溶剤を蒸発させて感光層を形成させる。有機溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、あるいはエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコール類のモノ-あるいはジエーテル類、さらにメチルグリコールアセテート等のグリコールエステル類を単独で用いるか、またはジクロロエタン、クロルベンゼン、トルエン等のハロアルカンあるいは芳香族系溶媒と混合して使用される。感光材料溶液の塗布は、基体への塗布方式、たとえばデツブコート、カーテンコート、ロールコート、キスコート、ワイヤーバーコート、スピナー(またはホエーラー)コート等によつて決められ、さらに所望の感光層の厚さに依存する。

基体表面上に形成された感光層は1 $\mu$ ~300 $\mu$ の膜厚では従来法のような非感光性保護層を設ける必要はなく、また保護層を設けても感光速度は実質的に影響をうけないことは既述した通りであるが、1 $\mu$ より小さい膜厚の場合について付言しておく。たとえばシリコンウエハ上に厚さ0.3 $\mu$ ~0.5 $\mu$ の感光層を設け、近接露光(プロキシミティプロジェクション)を行うと感光速度はかなり遅くなり、板厚の厚膜では感光性材料の特質は生かし得ない。したがつてこの発明の感光性材料は感光層の膜厚1 $\mu$ ~300 $\mu$ 、より有利には3 $\mu$ ~200 $\mu$ の範囲において密着露光により使用されるべきである。

活性光に透過した原図を経て感光層を露光すれば、感光層において光架橋がおきるが、この活性光の光源としては、紫外部・近紫外部に強く発光する中圧、高圧、超高圧、水銀灯、メタルハライド水銀灯、カーボンアーク灯等が有利に使用される。

次に感光済みの基体上の感光層を炭酸ナトリ

ウム、ケイ酸ナトリウム等の無機塩基、あるいはアンモニウム、エタノールアミン等の有機塩基の数％程度の水溶液に浸漬すれば非露光部は容易に除去され、原図のネガ像が得られる。

光架橋部を残した基体表面を使用目的に応じ、腐食、メッキ等の工程にかけたのち、光架橋部は5％程度の苛性アルカリ水溶液に浸漬することにより容易に剝離することができる。

以下、感光性材料とその使用法につき一層具体的に実施例について説明する。

#### 実施例 1

##### (共重合体(a))

参考例1のポリ(ステレン-CO-マレイン酸

モノイソプロピル) 30重量部

##### (共重合体(b))

参考例2のポリ(メタクリル酸-CO-メタク

リル酸メチル) 40重量部

##### (架橋剤)

テトラエチレングリコールジアクリレート 41重量部

照射した(強度4.7 mW/cm<sup>2</sup>)。

露光済み積層板を0.5％Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液に25℃で2分間浸漬後水洗し、3％H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>でリンスし再水洗して乾燥した。

次に積層板を40℃Be<sup>2+</sup>FeCl<sub>3</sub>水溶液に25℃で5分間浸漬しエッチングしたのち、水洗し、5％NaOH水溶液に25℃で2分間浸漬し光架橋部を剝離した。

上記の処理によつて得られた銅パターンはエッチの切れが極めて良好であつて、銅エッチング液の廻り込みは認められず20μm幅を露像した。

#### 実施例 2

##### (共重合体(a))

ポリ(ステレン-CO-マレイン酸モノエチル)

[モル比1.5:1.1] 35重量部

##### (共重合体(b))

ポリ(メタクリル酸-CO-メタクリル酸メチル)

[モル比8.3:1.7] 28重量部

##### (架橋剤)

##### (光活性剤)

ベンゾインエチルエーテル

6重量部

##### (露光合禁止剤)

p-メトキシフェノール

0.01重量部

##### (着色剤)

C. I. ソルベントレッド109

0.5重量部

##### (界面活性剤)

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート

0.5重量部

上記をエチレングリコールモノメチルエーテル265重量部に溶解させ30cps(25℃)の感光液を得た。

この感光液をロールコーターで、1オンス銅箔片面張りフェノール樹脂積層板に塗布、80℃で加熱乾燥し10μmの厚さの感光層を銅表面上につくつた。なお銅表面は1,1,1-トリクロルエタン脱脂後、5％HClで処理水洗したのを使用した。

感光層にポリエチレンテレフタレートフィルムベースのテストパターンを真空密着し、高圧水銀灯(3kW)を1mの距離において60秒間

トリメチロールプロパントリアクリレート

1.8重量部

ジエチレングリコールジアクリレート

1.7重量部

##### (光活性剤)

p, p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

0.35重量部

ベンジル

0.24重量部

##### (露光合禁止剤)

キユフェロン

0.01重量部

##### (着色剤)

1-メチルアミノアントラキノン(赤色分散染料)

0.7重量部

##### (界面活性剤)

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート

0.4重量部

上記をエチレングリコールモノメチルエーテル203重量部に溶解させ、38cps(25℃)の感光液を得た。

この感光液の市販の鉄を基板とする、鉄-銅-クロム(最上層)よりなるトライメタル版材表面に、ホアラーを60rpmで回転させ塗布75℃で乾燥し、乾燥膜厚約15μmの感光層をつくつた。印刷用テストパターンを用い、実施例1と同一条件で露光後、1％エタノールアミ



ン水溶液に25℃で2分間浸漬現像後水洗、乾燥したのち、 $\text{CaCl}_2$  30重量%、 $\text{ZnCl}_2$  25重量%、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  5重量%、硝酸銀3重量%を含む水性クロム腐食液に25℃で、非感光部の銅表面が出るまで浸漬しドライメタル版を作製したところ175線/インチを解像し、5%~95%の網点再現性も良好であつた。なおこの場合の剥離は実施例1と同一条件で行なつた。

## 実施例3

## (共重合体(a))

ポリ(スチレン-CO-マレイン酸モノメチラート) 35重量部

[スチレン:無水マレイン酸=2:1(モル比)]の米国アルコケミカル社製BMA#2000をメチアルコールでモノエステル化]

## (共重合体(b))

ポリ(メタクリル酸-CO-メタクリル酸メチル)

[モル比7.2:2.8] 30重量部

## (架橋剤)

トリメチロールプロパントリアクリレート 22重量部

トリメチロールプロパジアクリレート 19重量部

## (光活性剤)

に10秒間浸漬することを3回繰り返した。

上記の試験の結果、上記の感光材料が十分な耐メッキならびに耐ハンダ性をもつものと判断された。

また、この感光液は18ヶ月の間実験室中の暗所にて保存したが、感光速度、解像性に変化はなく、ゲル化の徴候は認められなかつた。

## 対照試験例

## (架橋剤)

トリエチレングリコールジアクリレート 50重量部

## (光活性剤)

ベンゾインイソプロピルエーテル 0.55重量部

## (重合禁止剤)

p-メトキシフェノール 0.02重量部

## (着色剤)

C. I. ソルベントブルー73 0.5重量部

## (界面活性剤)

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート 0.5重量部

上記の各成分を共通とし、対照試験例1~3ではそれぞれ次の共重合体を使用した。

p-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン 0.4重量部  
アセナフテンキノン 0.05重量部

## 1: (重合禁止剤)

p-メトキシフェノール 0.02重量部

## (着色剤)

C. I. ピグメントブルー3 5重量部

上記をエチレングリコールモノメチルエーテル200重量部、ジエチレングリコールジエチルエーテル100重量部の混合溶剤に溶解し、26cps(25℃)の感光液を得た。

この感光液をドクターブレードで乾燥膜厚25μに、ポリイミドベースの1オンス銅箔つきフレキシブルプリント基板に塗布乾燥して耐メッキ性、耐ハンダ性を試験した。

すなわち、銅表面を3% HClで処理したのち硫酸銅製ハイスロー錫-鉛ハウフツ化メッキ液を使用し陰極電流密度1.62A/dm<sup>2</sup>、陰極対陽極比2:1、3分間で厚み25μのメッキ層が形成される条件下で試験を行つた。また、耐ハンダ性については260℃に保つたハンダ浴

| 対照試験例 | 共 重 合 体   |
|-------|---|
| 1     | ポリ(スチレン-CO-マレイン酸モノエチル) 80重量部<br>(モル比1:1)                                    |
| 2     | ポリ(メタクリル酸-CO-メタクリル酸メチル) 80重量部<br>(モル比9:1)                                   |
| 3     | ポリ(無水マレイン酸-CO-オクタデセン-1)* 30重量部<br>ポリ(メタクリル酸-CO-メタクリル酸メチル) 50重量部<br>(モル比9:1) |

(\* 米国ガルフオイルケミカル社 GULF PA-18)

対照試験1~3につき各共重合体ならびに共通成分を、それぞれエチレングリコールモノエチルエーテル250重量部、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート80重量部の混合溶剤に溶解し、3粒の感光液を調製した。

各感光液をそれぞれ回転塗布機により60r.p.m.で1オンス銅箔片面張りフェノール樹脂積層板に塗布80℃で乾燥し、10~15μ膜厚の感光層を作つた。なお銅箔表面は常法通り1:1-トリクロルエタン脱脂後、5% HClで処理、

## 対 照 試 験 結 果

| 試験項目    | 対 照 試 験 |   |   |
|---------|---------|---|---|
|         | 1       | 2 | 3 |
| 塗 膜 性   | A       | C | C |
| 感 光 速 度 | B       | C | C |
| 解 像 性   | B       | B | B |
| 粘 着 性   | C       | B | B |
| 現 像 性   | A       | C | C |
| 剥 離 性   | A       | A | A |
| 耐 食 性   | B       | B | B |

注) 評価A、BおよびCはそれぞれ、良および不可に対応する。

試験項目の評価方法は次の通りである。

塗膜性 塗膜形成を感光層表面の均一性によつて評価。

解像性 線幅100μの直線画像の解像とエッジの切れによつて評価。

粘着性 ペットキの指放試験および銀塩画像をもつ原図との密着減光後の原図付着の

水洗したものを使用した。

3種類の感光層をそれぞれ、ポリエチレンテレフタレートフィルムベースのテストパターンを真空密着し、超高压水銀灯(3kW)を1mの距離で60秒間光照射した(強度4.7mW/cd)。

露光後、各積層板を0.5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液に250で2分間浸漬し、水洗、3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  リンス、再水洗を順に行つたのち加熱乾燥した。

上記3種類の感光層ならびに感光層につき対照試験を行い下表の結果を得た。

有無により判定。

現像性 0.5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液現像の際の現像所要時間と現像残渣の有無により評価。

剥離性 5%  $\text{NaOH}$  水溶液による剥離の難易により判定。

耐食性 銅箔腐食用の40%  $\text{BaFeCl}_2$  水溶液による腐食後の切れ、および腐食液の回り込みの有無により判定。

特許出願人 ソマール工業株式会社

代理人弁理士 田 辺 健 一